

УДК 546.657/824:541.451

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА  
СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ  $A\text{NdTiO}_4$  И  $A_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $A = \text{Na}, \text{K}$ )****А.М. Санкович, И.А. Зверева***Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет*  
E-mail: irina.zvereva@spbu.ru*Статья поступила 25 января 2014 г.*

Исследована термическая устойчивость катионоупорядоченных перовскитоподобных слоистых титанатов  $A\text{NdTiO}_4$  и  $A_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $A = \text{Na}, \text{K}$ ) в температурном интервале 900—1400 °С. Установлен структурно-химический механизм их термического разложения. Проведен сравнительный анализ термической стабильности соединений с разной толщиной перовскитового слоя и различной природой щелочного катиона, с кристаллохимических позиций дано объяснение наблюдаемому термическому поведению.

**Ключевые слова:** перовскитоподобные слоистые титанаты, термическая стабильность, порошковая рентгеновская дифракция.

**ВВЕДЕНИЕ**

Соединения с перовскитоподобной структурой являются объектом пристального внимания, поскольку представляют один из наиболее перспективных классов керамических материалов. В силу особенностей кристаллической структуры эти соединения обладают уникальными свойствами (электрическими, магнитными, каталитическими) [1—5] и находят применение в новейших областях науки и техники.

Слоистые титанаты на основе щелочных и редкоземельных металлов являются перспективными катализаторами, в том числе для реакций фотоиндуцируемого разложения воды с целью получения водорода как альтернативного вида топлива [6, 7]. Более того, слоистые оксиды могут рассматриваться как принципиально новые каталитические системы, где межслоевое пространство увеличивает эффективную площадь поверхности [8]. Еще одной важной особенностью данного класса оксидов является их способность к ионному обмену [9, 10], в связи с чем соединения могут использоваться как прекурсоры для получения других перовскитоподобных фаз [11—13].

Рассматриваемые в данной статье перовскитоподобные слоистые титанаты принадлежат гомологическому ряду  $(A,\text{Nd})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $A = \text{Na}, \text{K}$ ), где  $n$  — число слоев перовскита; структуры  $A\text{NdTiO}_4$  содержат один слой, а  $A_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  — три слоя перовскита. Исследуемые соединения являются представителями класса фаз Раддлсдена—Поппера [14] и имеют кристаллическую структуру, близкую структуре сложных оксидов  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  соответственно.

Строение  $A_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  отвечает той же пространственной группе симметрии, что и титанаты стронция,  $I4/mmm$  [15]. Однако вследствие большой разницы зарядов катионов  $A$  и  $\text{Nd}$  в изучаемых соединениях наблюдается полное упорядочение этих катионов по неэквивалентным структурным позициям. В результате катионы  $A$  заселяют 9-координированные позиции, расположенные между блоками структурного типа перовскита, и вместе с ближайшими атомами кислорода образуют фрагменты структуры каменной соли. При этом катионы неодима, на-

ходящиеся в 12-координированном состоянии, заселяют позиции внутри блока со структурой перовскита.

В структуре  $\text{ANdTiO}_4$  в отличие от  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и атомы А, и атомы Nd находятся в 9-координированном состоянии. Упорядочение катионов щелочного и редкоземельного элементов проявляется в том, что один блок каменной соли заселен только атомами А, другой — только атомами Nd. В результате отсутствует зеркальная плоскость симметрии, проходящая через центры октаэдров перпендикулярно оси *c*, и пространственная группа переходит в  $P4/nmm$  в случае  $\text{NaNdTiO}_4$  [16, 17]. В структуре  $\text{KNdTiO}_4$  имеет место более сильное искажение, и пространственная группа оказывается орторомбической  $Pbcm$  [9].

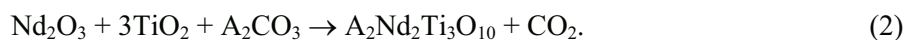
Свойства перовскитоподобных соединений находятся в сильной зависимости от их структуры, поэтому практическое применение материалов на их основе неизбежно сталкивается с проблемой устойчивости и, как следствие, с нежелательной возможностью изменения уникальных свойств функциональной керамики. Вместе с тем вопросам устойчивости слоистых соединений не уделялось должного внимания.

В данной статье представлены результаты исследования термической устойчивости катионоупорядоченных оксидов  $\text{ANdTiO}_4$  и  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  с разным числом слоев перовскита и разного катионного состава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термическое разложение исследуемых соединений проводили путем изотермического обжига и закалки и методом синхронного термического анализа, сопряженного с масс-спектрометрией. Проведена серия опытов на высокотемпературную стабильность соединений вплоть до температуры их полного разложения. Выбор нижней границы температурных интервалов обусловлен преимущественно температурами синтеза данных слоистых оксидов [18, 19]. Для оксидов  $\text{ANdTiO}_4$  (А = Na, К) изучение проводили с шагом 50 °С в температурном интервале 500—900 °С в случае  $\text{KNdTiO}_4$  и 900—1100 °С для  $\text{NaNdTiO}_4$ . Устойчивость  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  исследовали в интервале 1000—1400 °С (для К) и 1100—1400 °С (для Na) с шагом 100 °С. Обжиг каждого образца при заданной температуре проводили в течение 6 ч, для распада  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  требуется более длительная термообработка — 8 ч. Контроль качественного состава образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа. Морфологию частиц исходных соединений и смеси продуктов их разложения изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии.

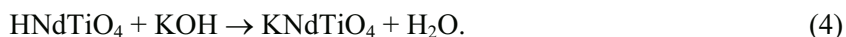
Сложные оксиды  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  были синтезированы керамическим способом при атмосферном давлении на воздухе. В качестве исходных веществ использовали реактивы марки Johnson Matthey высокой степени чистоты: оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99,99 %), предварительно прокаленный при 900 °С в течение 3 ч с целью удаления влаги, тонкодисперсный диоксид титана  $\text{TiO}_2$  (99,9 %) в модификации анатаза, карбонаты натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99,5 %) и калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Merck, 99,5 %). Реагенты брали в стехиометрических количествах согласно реакциям:



Обжиг образцов проводили в силитовой печи в корундовых тиглях, температурный режим контролировали платино-платино-родиевой термопарой и обеспечивали точность  $\pm 1$  °С с помощью программного терморегулятора ТП 403. Температуры трехчасового синтеза оксидов  $\text{NaNdTiO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  составляли 780, 1000 и 1100 °С соответственно. Для компенсации потерь карбонатов как легколетучих компонентов при нагревании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  были взяты в 20%-ом избытке.

Синтез соединения  $\text{KNdTiO}_4$  осуществляли путем реакций ионного обмена в растворе [9], в качестве прекурсора был выбран  $\text{NaNdTiO}_4$ . Замещение катионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{K}^+$  происходило в два этапа:





На первой стадии (3) была получена твердая кислота  $\text{HNdTiO}_4$  посредством обработки  $\text{NaNdTiO}_4$  0,1 М раствором  $\text{HCl}$ , взятым в 5-кратном избытке для полного замещения  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ . Суспензию  $\text{NaNdTiO}_4$  перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 3 дней. Полученную протонированную форму отфильтровывали от маточного раствора с использованием ацетатно-целлюлозных фильтров, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 70 °С. На следующем этапе (4) порошок  $\text{HNdTiO}_4$  обрабатывали 1 М раствором  $\text{KOH}$  из расчета 100 мл на 1 г твердой кислоты. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке при температуре 60 °С три дня. Отфильтрованный и промытый дистиллированной водой  $\text{KNdTiO}_4$  прокаливали при 500 °С в течение 12 ч.

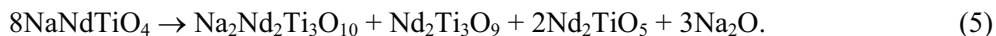
Качественный рентгенофазовый анализ полученных образцов осуществляли методом порошков с использованием дифрактометра ARL X'TRA, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ . Съемку дифрактограмм вели с шагом 0,04° в диапазоне углов  $2\theta = 5\div 70^\circ$ , время съемки — 4 с/точка. Фазовый состав образцов определяли с помощью базы данных ICDD PDF-2.

Синхронный термический анализ проводили на установке STA 449 F1 Jupiter, совмещенной с масс-спектрометром NETZSCH QMR Aëolos.

Электронные микрофотографии синтезированных образцов и продуктов распада получены на электронном сканирующем микроскопе Carl Zeiss EVO 40EP.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показало проведенное исследование, сложный оксид  $\text{NaNdTiO}_4$  не подвергается разложению до температуры 900 °С. Выдерживание образцов при температурах 950—1050 °С приводит к разложению, степень которого растет по мере повышения температуры. РФА показал, что помимо рефлексов исходного соединения обнаруживаются дифракционные пики трехслойного оксида  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и фаз, не содержащих атомов натрия —  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  и  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ . Полностью оксид  $\text{NaNdTiO}_4$  разлагается при температуре 1100 °С. Проведенный анализ позволяет представить распад  $\text{NaNdTiO}_4$  в температурном интервале 950—1100 °С следующим уравнением:



Структурно-химическая форма превращений, соответствующих реакции (5), показана на рис. 1, а. Очевидно, при температурах выше 900 °С каждый третий слой перовскита в цепочке — $P$ — $RS$ — $P$ — $RS$ — сдвигается на  $(a+b)/2$ , катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Nd}^{3+}$  формируют новое упорядочение, в результате чего выделяется фаза  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . Потеря  $\text{Na}$  из исходного образца в виде оксида  $\text{Na}_2\text{O}$ , который при высоких температурах относительно летуч, приводит к образованию дефицитного оксида  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ . Структура  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  напоминает трехслойный  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , но отличается отсутствием слоя каменной соли, вместо которого в межслоевом пространстве сосредоточена высокая плотность кислородных вакансий [20]. Как следствие, часть атомов  $\text{Ti}$ , находящихся вблизи межслоевого пространства, становится окруженной лишь пятью атомами кислорода. Одна треть катионов  $\text{Nd}^{3+}$  перемещается из слоев перовскита на позиции кислородных вакансий, а 2/3 остаются в слоях. В первом приближении можно считать, что половина атомов кислорода, занимающих анионные позиции межслоевого пространства структуры  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , замещается беспорядочно распределенными 2/3  $\text{Nd}^{3+}$  и 1/3  $\text{O}^{2-}$  вакансий. Третий продукт распада в уравнении (5) относится к структурному типу куспидина  $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7\Box)(\text{OH},\text{F})_2$ , где  $\Box$  — вакансия [21, 22]. Удвоив число атомов в  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ , можно представить это соединение более наглядной формулой:  $\text{Nd}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)_2$ . Вместо групп  $\text{Si}_2\text{O}_7$  в структуре  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$  имеются отдельные цепи состыкованных вершинами тригональных бипирамид  $\text{TiO}_5$ , а томы  $\text{Nd}$  с соседними атомами кислорода образуют октаэдры.

Слоистый оксид  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  устойчив к распаду до температуры 1100 °С. При 1200 °С появляются рефлексы фаз  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  и  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ . Две последних фазы являются различными кристаллическими модификациями соединения с молекулярной формулой  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ :

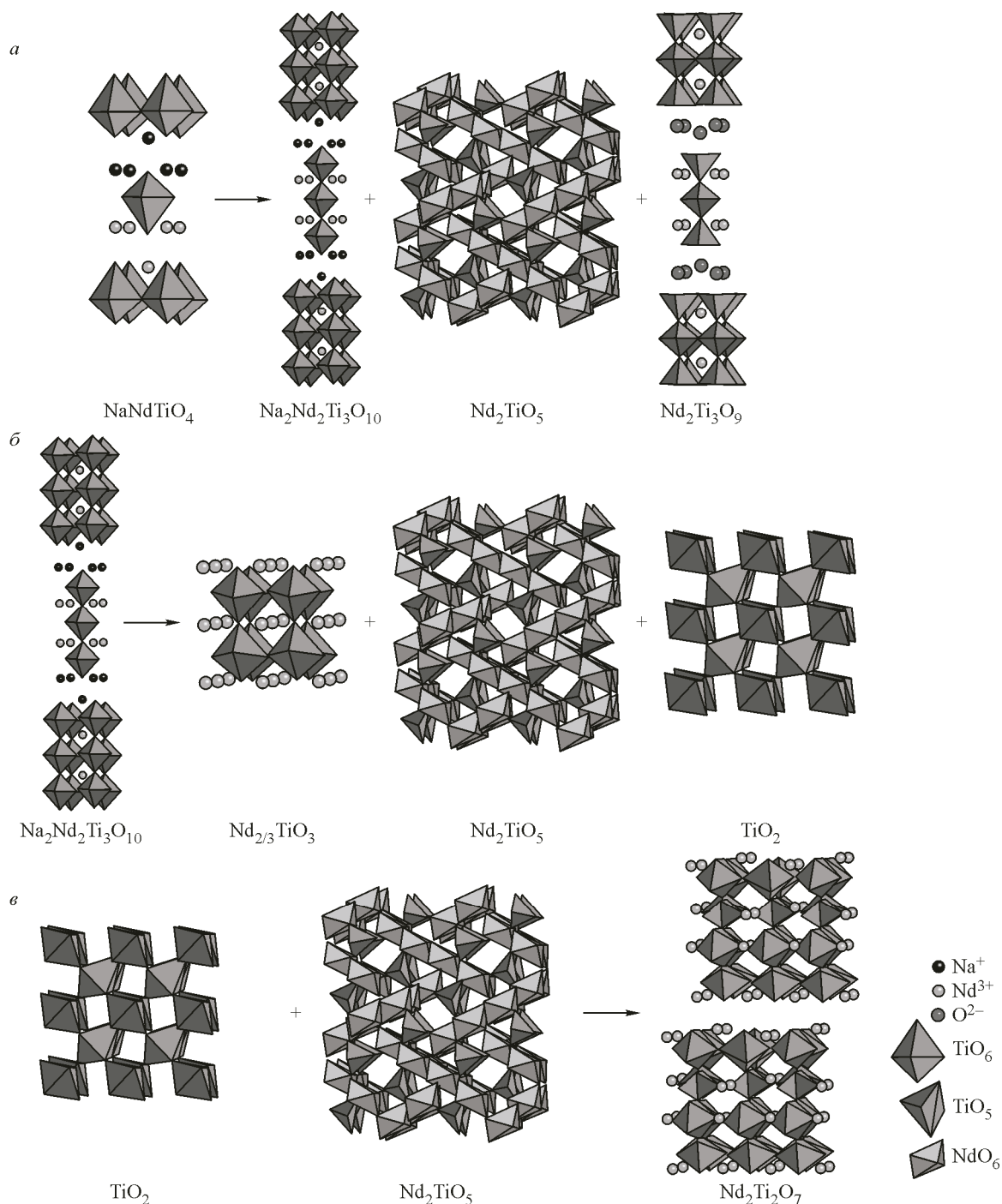
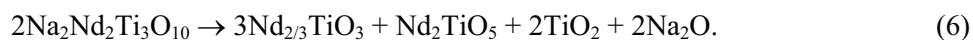


Рис. 1. Структурно-химические уравнения реакций разложения  $\text{NaNdTiO}_4$  при 950—1100 °С (*a*),  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  при 1200—1300 °С (*б*) и образования  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  из продуктов разложения  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  при 1300—1400 °С (*в*)

одна из них имеет тетрагональную структуру, другая искажена до орторомбической. При температуре 1300 °С помимо рефлексов вышеупомянутых титанатов наблюдаются дифракционные пики слоистого соединения  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [23]. При 1400 °С пропадают рефлексы фаз  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  и исходного оксида  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , а система становится двухфазной, состоящей из  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Исчезновение пика при малом угле  $2\theta = 6,32^\circ$  свидетельствует о том, что в системе отсутствуют слоистые перовскитоподобные соединения.

На основании результатов рентгенофазового анализа в интервале 1200—1300 °С продуктами разложения  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  являются  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$  и  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ . Исходя из стехиометрических соображений, наряду с установленными продуктами реакции в системе можно предположить присутствие  $\text{TiO}_2$  в модификации рутила, который не регистрируется рентгенографически. Отсутствие рефлексов диоксида титана можно объяснить тем, что при закалке от температур выше 1100 °С частицы  $\text{TiO}_2$  малых размеров с большой площадью поверхности переходят из жидкоподобного состояния, возникающего при  $T = 2/3T_{\text{пл}}$ . [ 24 ] (для  $\text{TiO}_2$   $T_{\text{пл}} = 1870$  °С), в аморфное. Поэтому уравнение распада  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  при 1200—1300 °С можно представить в виде:



При температуре 1400 °С рефлексов оксида  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$  не наблюдается, вместо него в смеси присутствует  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Этот факт позволяет сделать предположение о том, что  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  напрямую не является продуктом распада  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , но образуется из них по реакции:



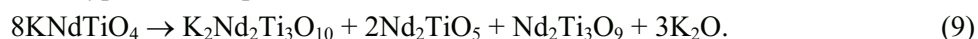
Проведенный в рамках данного исследования синтез  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при температуре 1400 °С по реакции (7) подтвердил наше предположение. Структурные превращения для реакций (6) и (7) представлены на рис. 1, б и в.

До 1300 °С на дифрактограммах присутствуют и  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ , и  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , выше этой температуры стабилен только оксид  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ . Таким образом,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  является интермедиатом при переходе к трехмерному катионодефицитному соединению  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ :



Если  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  все еще сохраняет черты слоистой перовскитоподобной структуры, то  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$  является перовскитом, в котором 1/3 позиций катионов  $\text{Nd}^{3+}$  вакантна [ 25 ].

Соединение  $\text{KNdTiO}_4$  уже при 800 °С начинает медленно разлагаться. Обжиг образца при данной температуре вызывает в исходном соединении появление следов  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и других продуктов распада, которые удастся идентифицировать после прокаливании при более высокой температуре. При 900 °С  $\text{KNdTiO}_4$  разлагается уже в значительной степени, и можно судить о качественном составе смеси продуктов распада: помимо  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  обнаруживаются рефлексы фаз  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Полученные результаты дают право описать данный процесс распада следующим уравнением реакции:



Исследование термической устойчивости  $\text{KNdTiO}_4$  позволяет найти ответ на вопрос, почему данное соединение не удается получить путем обычной твердофазной реакции. Становится очевидным, что при высоких температурах синтеза образование оксида  $\text{KNdTiO}_4$  не происходит по причине его термической нестабильности.

Сложный оксид  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  устойчив до 1100 °С. Разложение начинает происходить при температуре 1200 °С, когда в образце фиксируется наличие фаз  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . При 1400 °С слоистая структура  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  полностью разлагается и уравнение реакции распада имеет вид:



Структуры соединений, участвующих в реакциях (9) и (10), приведены на рис. 2, а и б.

Микрофотографии поликристаллических образцов  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (рис. 3, а и б) свидетельствуют о том, что их частицы имеют различную морфологию. Образец  $\text{NaNdTiO}_4$  имеет частицы пластинчатой формы, размер которых не превышает 1 мкм, в то время как частицы  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  неправильной формы, и их размер составляет 3,5 мкм. По микрофотографиям разложившихся соединений (см. рис. 3, в и г) можно судить о многофазности образцов: мы видим неоднородные по форме и размерам поликристаллы.

Таким образом, все исследованные в данной работе слоистые перовскитоподобные титанаты являются в той или иной степени неустойчивыми и разлагаются прежде, чем достигается температура их плавления.



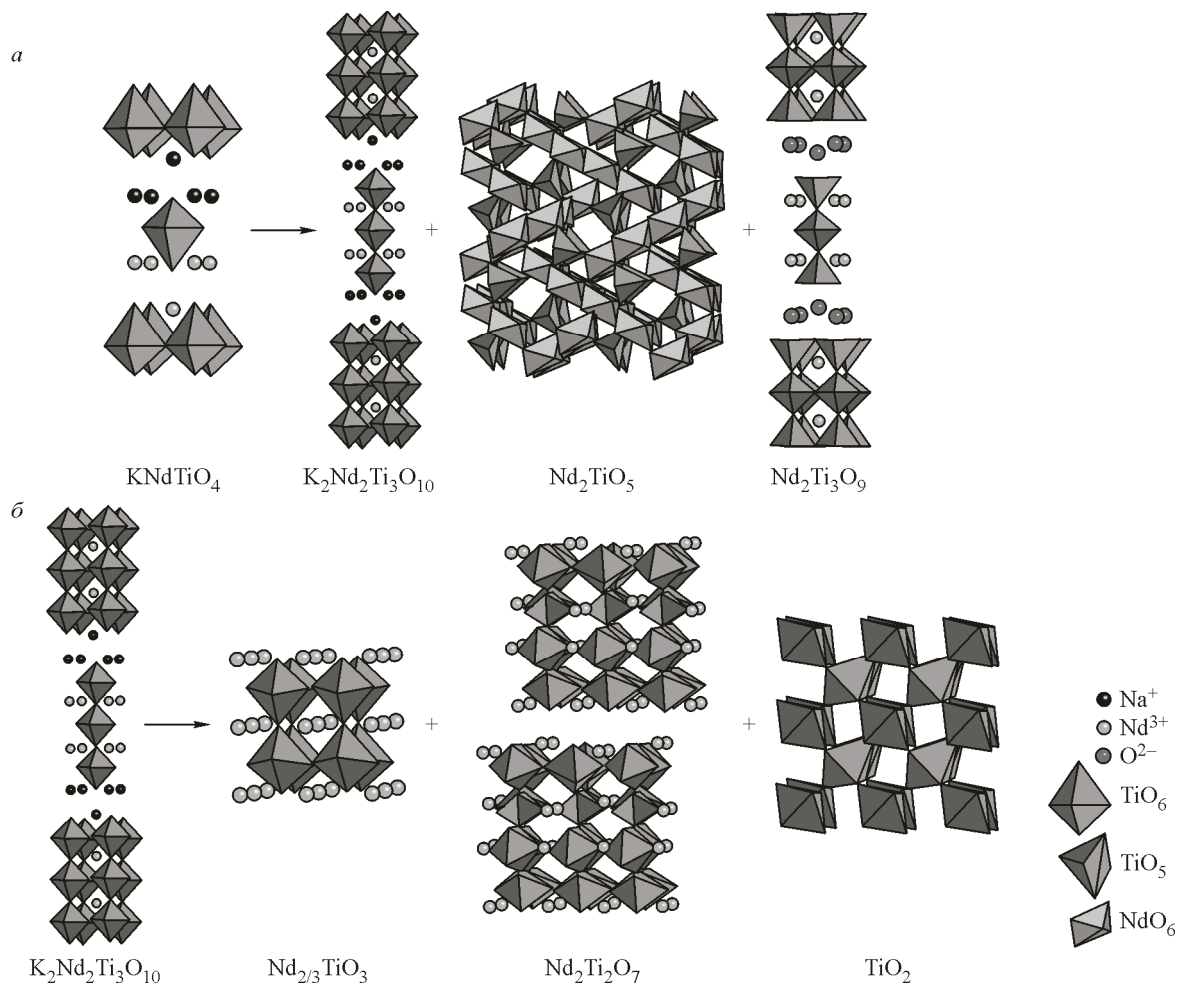


Рис. 2. Структурно-химические уравнения реакций разложения  $\text{KNdTiO}_4$  при 800—900 °С (*a*) и  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  при 1200—1400 °С (*b*)

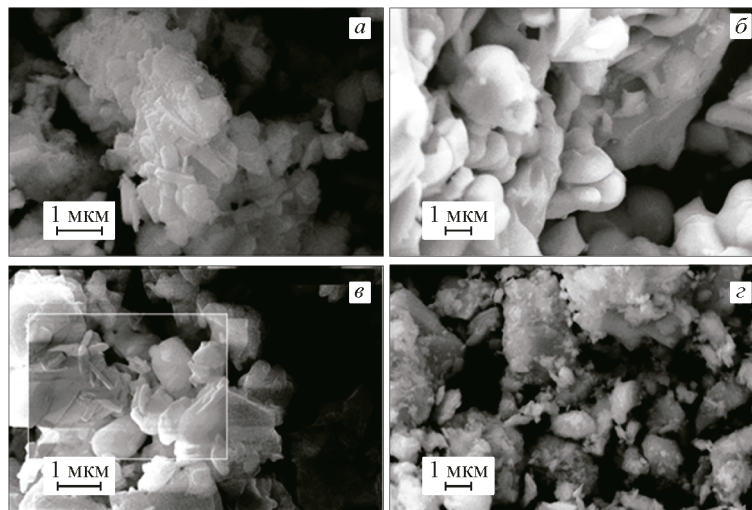


Рис. 3. Электронные микрофотографии исходных образцов  $\text{NaNdTiO}_4$  (*a*),  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (*b*) и разложившихся  $\text{NaNdTiO}_4$  (*c*),  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (*d*)

## Симметрия, параметры элементарной ячейки и координационные числа катионов исходных соединений и продуктов разложения

Соединение	Пространственная группа	Параметр элементарной ячейки, Å	Координационное число катионов	
			Nd <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>
NaNTiO <sub>4</sub>	<i>P4/nmm</i>	$a = 3,7515; c = 12,832$	9	6
KNdTiO <sub>4</sub>	<i>Pbcm</i>	$a = 13,1995; b = 5,403; c = 5,4166$		
Na <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<i>I4/mmm</i>	$a = 3,8168; c = 28,2816$	12	6
K <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<i>I4/mmm</i>	$a = 3,8494; c = 29,572$		
Nd <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	<i>Pnam</i>	$a = 10,72; b = 11,361; c = 3,84$	6	5
Nd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	<i>I4/mmm</i>	$a = 3,8334; c = 24,363$	12	6, 5
Nd <sub>2/3</sub> TiO <sub>3</sub>	<i>Pmmm</i>	$a = 3,834; b = 3,852; c = 7,7413$	12	6
Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub></i>	$a = 7,677; b = 5,456; c = 26,013; \beta = 98,4^\circ$	12	6

Различное термическое поведение соединений со слоистым типом структуры может быть объяснено при рассмотрении структурных особенностей многокатионных оксидов. С точки зрения кристаллохимии причина такого поведения сложных оксидов заключается в различной степени анизотропии их структуры. Фазовые превращения сопровождаются изменением координационного окружения катионов Nd<sup>3+</sup> (КЧ 9, 12 и 6) и Ti<sup>4+</sup> (КЧ 6 и 5) и значительным искажением их координационных полиэдров. КЧ исходных соединений и продуктов их разложения приведены в таблице.

Наиболее существенное различие термической стабильности наблюдается между однослойными и трехслойными оксидами. При формировании слоистой структуры искажаются полиэдры путем одновременного удлинения и укорочения аксиальных связей Ti—O (рис. 4, а). Так, в структуре NaNTiO<sub>4</sub> катионы Ti<sup>4+</sup> находятся в значительно искаженном октаэдрическом окружении анионов кислорода и помимо четырех одинаковых экваториальных связей образуют две аксиальные связи разной длины: одна — 1,738 Å, другая — 2,541 Å. Такое искажение октаэдров вызвано именно упорядочением катионов A<sup>+</sup> и Nd<sup>3+</sup>, в результате которого катионы Ti<sup>4+</sup>, чтобы скомпенсировать заряд между слоями каменной соли, смещены по направлению к слою, содержащему Na<sup>+</sup>. В отличие от однослойных структур, где слои каменной соли поочередно содержат то катионы A<sup>+</sup>, то Nd<sup>3+</sup>, в структуре оксидов A<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> тройные блоки перовскита разделены только двойным слоем АО. Три октаэдра, расположенные вдоль оси *c* и образующие тройной слой, искажены в разной степени. Деформация крайних октаэдров носит тот же характер, что и в однослойных соединениях, но центральный октаэдр деформирован незначительно и вместе с катионами Nd<sup>3+</sup> напоминает фрагмент структуры перовскита NdTiO<sub>3</sub>, а перовскит, как известно, является устойчивым образованием.

В слоистой структуре атомы Ti остаются в 6-координированном состоянии, как в перовските, но окружение атомов Nd может претерпевать существенное изменение, и это влечет за собой неустойчивость структуры. В трехслойных соединениях A<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> атомы Nd сохраняют КЧ 12, что для больших катионов энергетически более выгодно, в то время как в оксидах ANdTiO<sub>4</sub> атомы Nd переходят в 9-координированное состояние.

Существенным фактором, влияющим на устойчивость слоистой структуры, можно считать длину мостиковой связи A—O, соединяющей слои перовскита и каменной соли (см. рис. 4, б). При одинако-

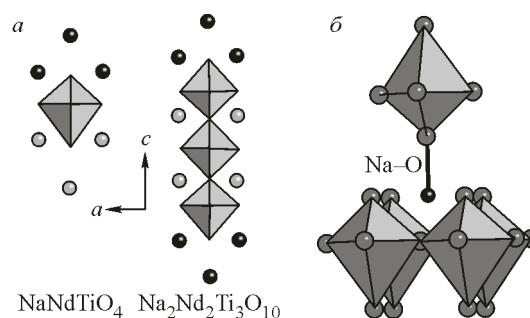
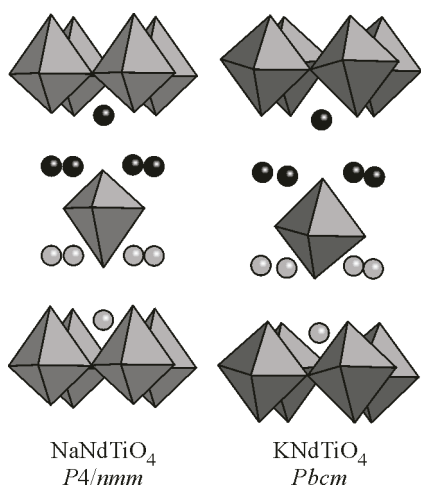


Рис. 4. Деформация полиэдров (а) и мостиковая связь Na—O в структурах NaNTiO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (б)

Рис. 5. Структуры однослойных оксидов  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{KNdTiO}_4$ 

вом координационном окружении катионов  $\text{A}^+$  (КЧ 9) в соединениях с  $n = 1$  и 3 различия в длине мостиковой связи  $\text{A—O}$  также приводит к большей устойчивости слоистых структур  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . Так, в соединении  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  имеет место более сильное взаимодействие между слоями перовскита и катионами  $\text{Na}^+$  в блоке каменной соли, и длина связи составляет  $2,13 \text{ \AA}$ , в то время как для  $\text{NaNdTiO}_4$  эта величина равна  $2,30 \text{ \AA}$ .

$\text{Na}$ -содержащие соединения оказываются стабильнее  $\text{K}$ -содержащих. Эта разница особенно заметна на примере однослойных оксидов  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{KNdTiO}_4$ , структуры которых представлены на рис. 5. При замене  $\text{Na}$  на  $\text{K}$  тетрагональная структура  $P4/nmm$  соединений с  $n = 1$  искажается до орторомбической  $Pbcm$ . Деформация происходит вследствие несоразмерности слоев  $P$  и  $RS$  тетрагональной симметрии. Внедрение большего катиона  $\text{K}^+$  в межслоевое пространство сопровождается разворотом октаэдров  $\text{TiO}_6$ , и более искаженная структура  $\text{KNdTiO}_4$  оказывается менее устойчивой.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных данных по термической устойчивости фаз Раддлеса—Поппера составов  $\text{ANdTiO}_4$  и  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) можно заключить, что при определенных термодинамических условиях структура полностью упорядоченных соединений становится неустойчивой и разлагается преимущественно на структурно родственные фазы. Так, сложные оксиды  $\text{ANdTiO}_4$  с одним слоем перовскита под действием высоких температур превращаются в соединения  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  с утроенной толщиной перовскитового слоя, а фазы  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , в свою очередь, при дальнейшем повышении температуры переходят в структурный тип катионодефицитного перовскита  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ .

Таким образом, при высокой температуре перовскитоподобные слоистые титанаты  $\text{ANdTiO}_4$  и  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  стремятся перейти в более устойчивую структуру либо перовскита, либо в слоистую структуру с большим числом перовскитовых слоев. Этот экспериментальный факт свидетельствует о повышении термической устойчивости катионоупорядоченных слоистых оксидов по мере увеличения толщины перовскитового блока, а также еще раз доказывает, что синтетические перовскитоподобные соединения менее стабильны по сравнению с природным минералом перовскитом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00761) и гранта СПбГУ (12.0.105.2010).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toda K., Kameo Y., Kurita S., Sato M. // J. Alloys Compounds. – 1996. – **234**. – P. 19.
2. Pradhan D.K., Samantaray B.K., Choudhary R.N.P., Thakur A.K. // Mat. Sci. Engin. – 2005. – **B116**. – P. 7.
3. Moritomo Y., Asamitsu A., Kuwahara H., Tokura Y. // Nature. – 1996. – **380**. – P. 141.
4. Machida M., Miyazaki K., Matsushima S., Araie M. // Chem. Mater. – 2003. – **13**. – P. 1433.
5. Tai Y.-W., Chen J.-S., Yang Ch.-C., Wan B.-Z. // Catalysis Today. – 2004. – **97**. – P. 95.
6. Zhang L., Zhang W., Zhu J. et al. // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**. – P. 761.
7. Родионов И.А., Силюков О.И., Зверева И.А. // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 4. – С. 548.
8. Sato M., Toda K., Shimizu K. et al. // Chem. Mater. – 2005. – **17**. – P. 5161.
9. Schaak R.E., Mallouk T.E. // J. Solid State Chem. – 2001. – **161**. – P. 225.
10. Silyukov O., Chislov M., Burovichina A. et al. // J. Thermal Anal. Calorimetry. – 2012. – **110**, N 1. – P. 187.
11. Gopalakrishnan J., Sivakumar T., Ramesha K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**. – P. 6237.



12. Shaak R.E., Mallouk T.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**. – P. 2798.
13. Abdulaeva L.D., Silyukov O.I., Petrov Yu.V., Zvereva I.A. // J. Nanomater. – 2013. – <http://dx.doi.org/10.1155/2013/514781>.
14. Ruddlesden S.N., Popper P. // Acta Crystallogr. – 1957. – **10**. – P. 538.
15. Richard M., Brohan L., Tournoux M. // J. Solid State Chem. – 1994. – **112**. – P. 345.
16. Blasse G. // J. Inorg. Nuclear Chem. – 1968. – **30**. – P. 656.
17. Zhu W.J., Feng H.H., Hor P.H. // Mater. Res. Bull. – 1996. – **31**. – P. 107.
18. Зверева И.А., Силуков О.И., Маркелов А.В. и др. // Физика и химия стекла. – 2008. – **34**, № 6. – С. 984.
19. Зверева И.А., Санкович А.М., Миссюль А.Б., Уголков В.Л. // Физика и химия стекла. – 2010. – **36**, № 2. – С. 261.
20. Dulieu B., Bullot J., Wery J. et al. // Phys. Rev. – 1996. – **53**. – P. 10641.
21. Joubert O., Magrez A., Chesnaud A. et al. // Solid State Sci. – 2002. – **4**. – P. 1413.
22. Mueller-Buschbaum H., Scheunemann K. // J. Inorg. Nuclear Chem. – 1973. – **35**. – P. 1091.
23. Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Grivel J.-C., Kesler V.G. // Surface Sci. – 2008. – **602**. – P. 3095.
24. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978.
25. Yoshii K. // J. Solid State Chem. – 2000. – **149**. – P. 354.